

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 :
Application Number

10-2002-0067882
PATENT-2002-0067882

출원 년 월 일 :
Date of Application

2002년 11월 04일
NOV 04, 2002

출원 인 :
Applicant(s)

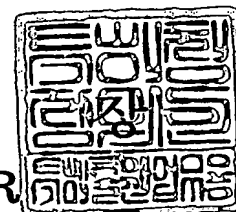
주식회사 동진세미켄
dong fin chemical ind. co., ltd



2002 년 11 월 19 일

특 허 청

COMMISSIONER



**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2002.11.04
【발명의 명칭】	디사이클로헥실 이 결합된 펜던트 기를 가지는 화학적으로 증폭된 고분자와 그 제조방법, 및 이를 포함하는 레지스트 조성물
【발명의 영문명칭】	CHEMICALLY AMPLIFIED POLYMER HAVING PENDANT GROUP WITH DICYCLOHEXYL AND RESIST COMPOSITION COMPRISING THE SAME
【출원인】	
【명칭】	주식회사 동진세미켄
【출원인코드】	1-1998-106767-9
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	원영호
【포괄위임등록번호】	2001-040170-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	손은경
【성명의 영문표기】	SON, EUN KYUNG
【주민등록번호】	771231-2025914
【우편번호】	445-931
【주소】	경기도 화성군 양감면 요당리 625-3
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	강재현
【성명의 영문표기】	KANG, JAE HYUN
【주민등록번호】	760717-2233811
【우편번호】	445-931
【주소】	경기도 화성군 양감면 요당리 625-3
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

김덕배

【성명의 영문표기】

KIM,DEOG BAE

【주민등록번호】

651004-1490614

【우편번호】

445-931

【주소】

경기도 화성군 양감면 요당리 625-3

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

김재현

【성명의 영문표기】

KIM, JAE HYUN

【주민등록번호】

641124-1052616

【우편번호】

445-931

【주소】

경기도 화성군 양감면 요당리 625-3

【국적】

KR

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대
리인 유미특허법
인 (인)

【수수료】

【기본출원료】

20 면 29,000 원

【가산출원료】

14 면 14,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

0 000 0 000

【합계】

43,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 디사이클로헥실이 결합된 펜던트 기를 가지는 화학적으로 증폭된 고분자와 그 제조방법, 및 이를 포함하는 레지스트 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 디사이클로헥실이 결합된 신규한 (메타)아크릴릭 또는 노보넨 카르복실레이트 화합물과 그 제조방법, 상기 화합물로 합성된 화학적으로 증폭된 고분자, 및 상기 고분자를 포함하는 고해상도 및 내식각성이 우수한 ArF용 포지티브 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

【대표도】

도 1

【색인어】

디사이클로헥실, 펜던트기, ArF, 포토레지스트 조성물, 고해상도, 내식각성

【명세서】**【발명의 명칭】**

디사이클로헥실이 결합된 펜던트 기를 가지는 화학적으로 증폭된 고분자와 그 제조방법, 및 이를 포함하는 레지스트 조성물{CHEMICALLY AMPLIFIED POLYMER HAVING PENDANT GROUP WITH DICYCLOHEXYL AND RESIST COMPOSITION COMPRISING THE SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 실시예 7에 대한 레지스트 패턴을 나타낸 것이다.

도 2는 종래 COMA형 레지스트 패턴 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 실시예 5 내지 7의 산화물(Oxide)에 대한 내식각성 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 종래 COMA형 레지스트의 폴리(poly)에 대한 내식각성 결과를 나타낸 것이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<5> [발명이 속하는 기술분야]

<6> 본 발명은 디사이클로헥실이 결합된 펜던트 기를 가지는 신규한 (메타)아크릴릭 또는 노보넨 카르복실레이트 화합물과 그 제조방법, 상기 화합물로 합성된 화학적으로 증폭된 고분자, 및 상기 고분자를 포함하는 고해상도 및 내식각성이 우수한 ArF용 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

<7> [종래 기술]

<8> 반도체 소자들이 더욱 고도로 집적화됨에 따라, 치수에서 쿼터-마이크론 이하의 초 미세 패턴이 요구되고 있다. 이를 위하여, 패터닝에 사용되는 발광원(light sources)의 파장이 436 nm(g-line) 및 365 nm(I-line)에서 193 nm(ArF), 157 nm(VUV), 및 248 nm(KrF)와 같이 레일리(Rayleigh) 식에 의해 짧아지고 있다. 그러나, 종래에는 1기가 용량을 넘는 소자들에 대한 패턴크기를 얻기 위해, 248 nm에서 일반적인 레지스트 물질을 이용해야 하는 한계가 있다. 따라서, 193nm 레지스트의 더 짧은 파장에서 수행할 수 있는 새로운 레지스트가 더 미세한 해상도의 요구를 위하여 계속 개발되고 있다.

<9> 널리 알려진 바와 같이, ArF용 레지스트 물질로 사용되는 고분자는 그 구조에 따라 폴리아크릴레이트, 사이클로올레핀-말레익 안하이드라이드 코폴리머, 및 폴리노보넨의 세 가지 형태로 구분된다. 그 중에서, 사이클로올레핀-말레익 안하이드라이드 코폴리머(COMA)형 레지스트는 다소의 리소그래픽 성능(패턴 붕괴(pattern collapse), 선 가장자의 거칠기, SEM 빔 수축, 내식각성 등)의 관점에서 유용하게 사용된다. 그러나, 상기 COMA를 기본으로 하는 포토레지스트는 말레익 안하이드라이드(MA)의 가수분해가 일어나 해상도, 특히 덴스 라인(dense line) 및 공간 패턴에서 만족스럽지 못한 결과를 초래한다. 또한, 통상적인 COMA를 포함하는 포토레지스트는 충분한 내성을 나타내지 못하여 여전히 건조 식각 공정이 어렵다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<10> 따라서, 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해, 고해상도 및 내식각성을 증가시킬 수 있는 거대한 지방족 고리의 치환체를 가지는 (메타)아크릴릭 카

복실레이트 화합물 또는 노보넨 카복실레이트 및 이들의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<11> 본 발명의 다른 목적은 반도체의 고집적화에 대한 충분한 해상도를 얻을 수 있고 건조식각에 대해 충분히 강한 내성이 있는 사이클릭 구조와 지방족 고리 화합물을 가지는 펜던트기를 포함하여 화학적으로 증폭된 레지스트에 사용하기 적합한 감광성 코폴리머 및 터폴리머를 제공하는 것이다.

<12> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 감광성 코폴리머, 터폴리머 및 이들의 혼합물을 포함하는 화학적으로 증폭된 ArF용 포지티브 포토레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

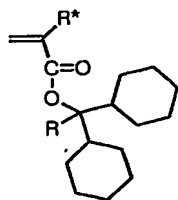
【발명의 구성 및 작용】

<13> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

<14> 하기 화학식 1로 표시되는 1-알킬-1-디사이클로헥실 (메타)아크릴레이트를 제공한다:

<15> [화학식 1]

<16>



<17> 상기 식에서, R은 메틸 또는 에틸기이고, R*은 수소 또는 메틸기이다.

<18> 또한, 본 발명은

<19> a) 디사이클로헥실 케톤과 알킬 그리냐드 시약 또는 알킬 리튬 시약을 반응시켜 1-알킬-1-디사이클로헥실 알코올을 제조하는 단계; 및

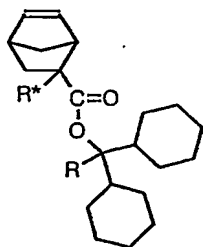
<20> b) 상기에서 제조된 1-알킬-1-디사이클로헥실 알코올과 (메타)아크릴로일 클로라이드를 반응시키는 단계를 포함하는 상기 화학식 1의 1-알킬-1-디사이클로헥실 (메타)아크릴레이트의 제조방법을 제공한다.

<21> 또한, 본 발명은

<22> 하기 화학식 2로 표시되는 2-알킬-2-디사이클로헥실-5-노보넨-2-카복실레이트를 제공한다:

<23> [화학식 2]

<24>



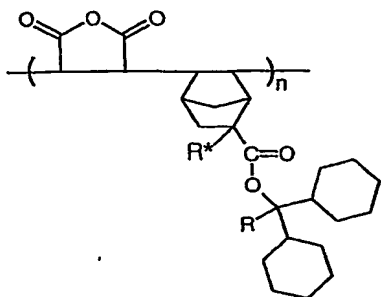
<25> 상기 식에서, R은 메틸 또는 에틸기이고, R*은 수소 또는 메틸기이다.

<26> 또한, 본 발명은 상기 화학식 1의 1-알킬-1-디사이클로헥실 (메타)아크릴레이트 및 사이클로펜타디엔을 디엘스 알더 반응시켜 제조하는 상기 화학식 2의 2-알킬-2-디사이클로헥실-5-노보넨-2-카복실레이트의 제조방법을 제공한다.

<27> 또한, 본 발명은 하기 화학식 3으로 표시되는 감광성 코폴리머를 제공한다:

<28> [화학식 3]

<29>



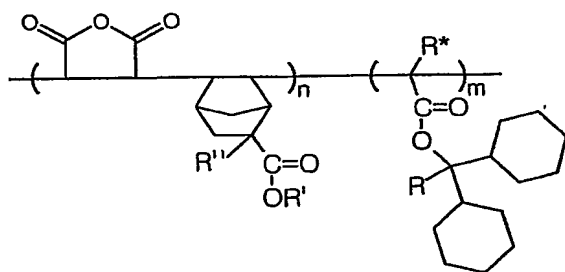
<30> 상기 식에서, R은 메틸 또는 에틸이고, R*은 수소 또는 메틸이고, n은 20 내지 25의 정수이다.

<31> 또한, 본 발명은 상기 화학식 2의 화합물을 말레산 무수물과 중합시키는 단계를 포함하는 상기 화학식 3의 감광성 코폴리머의 제조방법을 제공한다.

<32> 또한, 본 발명은 하기 화학식 4로 표시되는 감광성 터폴리머를 제공한다:

<33> [화학식 4]

<34>

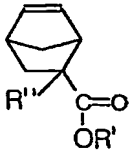


<35> 상기 식에서, R은 메틸 또는 에틸기이고; R*은 수소 또는 메틸기이고; R'은 수소, 알킬기 또는 하이드록시알킬기이고; R''는 수소 또는 메틸기이고; m 및 n은 각각 $m+n=1$, $0.1 < m < 0.9$, 및 $0.1 < n < 0.9$ 를 만족한다.

<36> 또한, 본 발명은 상기 화학식 1의 화합물을 말레산 무수물 및 하기 화학식 6의 노보넨 화합물과 중합시키는 단계를 포함하는 상기 화학식 4의 감광성 터폴리머의 제조방법을 제공한다.

<37> [화학식 6]

<38>

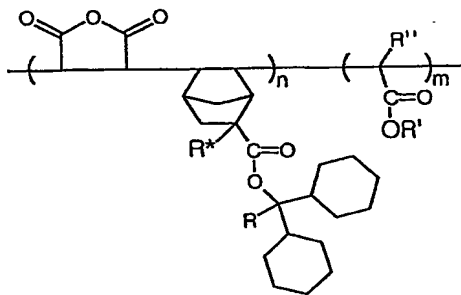


<39> 상기 식에서, R'은 수소, 알킬기 또는 하이드록시알킬기이고, R''는 수소 또는 메틸기이다.

<40> 또한, 본 발명은 하기 화학식 5로 표시되는 감광성 터폴리머를 제공한다:

<41> [화학식 5]

<42>

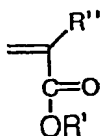


<43> 상기 식에서, R은 메틸 또는 에틸기이고; R*은 수소 또는 메틸기이고; R'은 수소, 알킬기 또는 하이드록시알킬기이고; R''는 수소 또는 메틸기이고; m 및 n은 각각 $m+n=1$, $0.1 < m < 0.9$, 및 $0.1 < n < 0.9$ 를 만족한다.

<44> 또한, 본 발명은 상기 화학식 2의 화합물을 말레산 무수물 및 하기 화학식 7의 아크릴레이트 화합물과 중합시키는 단계를 포함하는 상기 화학식 5의 감광성 터폴리머의 제조방법을 제공한다.

<45> [화학식 7]

<46>



<47> 상기 식에서, R'은 수소, 알킬기 또는 하이드록시알킬기이고, R''는 수소 또는 메틸기이다.

<48> 또한, 본 발명은 ArF용 포지티브 포토레지스트 조성물에 있어서,

<49> 상기 화학식 3으로 표시되는 감광성 코폴리머, 상기 화학식 4로 표시되는 감광성 터폴리머, 및 상기 화학식 5로 표시되는 감광성 터폴리머로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 폴리머를 포함하는 화학적으로 증폭된 ArF용 포지티브 포토레지스트 조성물을 제공한다.

<50> 더욱 상세하게는, 상기 식들에서 R'은 C₁~C₁₀의 지방족 탄화수소를 갖는 알킬기 또는 C₁~C₁₀의 지방족 탄화수소를 갖는 하이드록시 알킬기인 것이 바람직하다.

<51> 또한, 본 발명은 상기 ArF용 포지티브 포토레지스트 조성물을 포함하여 제조된 반도체 소자를 제공한다.

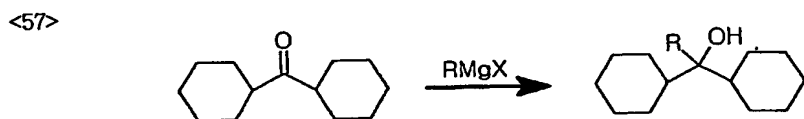
<52> 이하에서 본 발명을 상세히 설명한다.

<53> 본 발명은 거대한 지방족 고리의 치환체를 가지는 (메타)아크릴릭 카복실레이트 화합물 또는 노보넨 카복실레이트 화합물을 이용하여 감광성 코폴리머 및 터폴리머를 제조하고, 상기 코폴리머 및 터폴리머를 이용하여 고해상도 및 내식각성이 우수한 화학적으로 증폭된 포지티브 포토레지스트 조성물을 제공하는 것이다.

<54> 본 발명의 상기 화학식 1의 1-알킬-1-디사이클로헥실 (메타)아크릴레이트는 1-알킬-1-디사이클로헥실 알코올과 (메타)아크릴로일 클로라이드를 반응시켜 제조할 수 있다.

<55> 상기 1-알킬-1-디사이클로헥실 알코올의 제조방법은 하기 반응식 1을 따른다.

<56> [반응식 1]

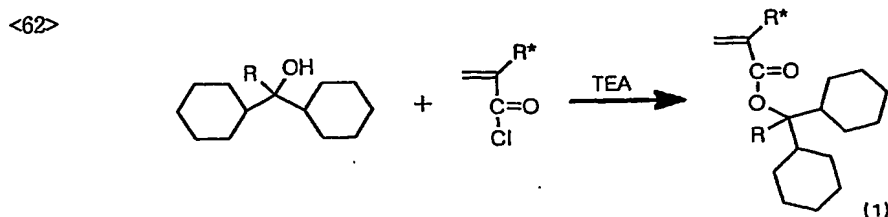


<58> 상기 식에서, R은 메틸 또는 에틸이고, X는 Cl 또는 Br이다.

<59> 상기 반응식 1에서 나타낸 바와 같이, 본 발명은 디사이클로헥실 케톤을 알킬 그리냐드 시약 또는 알킬 리튬 시약과 반응시켜 디사이클로헥실 케톤의 1위치에 알킬기를 유도하여 이로부터 1-알킬-1-디사이클로헥실 알코올을 제조할 수 있다. 상기 그리냐드 시약으로는 알킬 마그네슘 브로마이드 또는 알킬 마그네슘 클로라이드 등이 있으며, 메틸 마그네슘 브로마이드 또는 메틸 마그네슘 클로라이드를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

<60> 이후, 본 발명은 하기 반응식 2에 나타낸 바와 같이, 1-알킬-1-디사이클로헥실 알코올과 (메타)아크릴로일 클로라이드를 반응시켜 1-알킬-1-디사이클로헥실 (메타)아크릴레이트를 제조할 수 있다.

<61> [반응식 2]

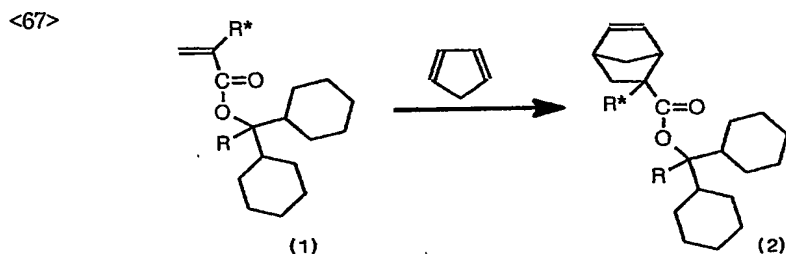


<63> 상기 식에서, R은 메틸 또는 에틸이고, R*은 수소 또는 메틸이다.

<64> 또한, 본 발명은 상기 화학식 1의 화합물을 이용하여 화학식 2의 노보넨 화합물을 제조할 수 있다.

<65> 본 발명은 하기 반응식 3에 나타낸 바와 같이, 상기 화학식 1의 화합물 및 사이클로펜타디엔을 디엘스-알더(Diels-Alder) 반응시켜 노보넨 치환체를 가지는 화학식 2의 2-알킬-2-디사이클로헥실-5-노보넨-2-카복실레이트를 제조할 수 있다.

<66> [반응식 3]



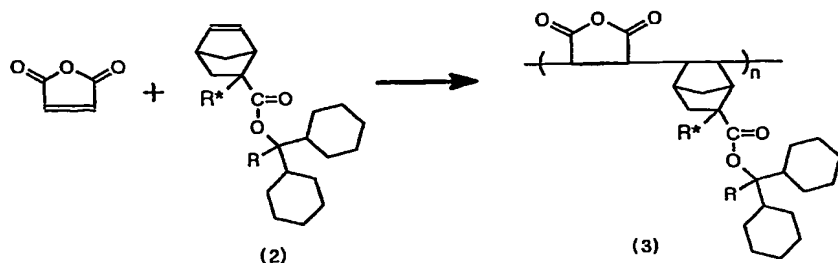
<68> 상기 식에서, R은 메틸 또는 에틸이고, R*은 수소 또는 메틸이다.

<69> 또한, 본 발명은 상기 화학식 1 및 화학식 2의 화합물을 이용하여 상기 화학식 3의 감광성 코폴리머 및 화학식 4와 5의 감광성 터폴리머를 제조할 수 있다.

<70> 먼저 상기 화학식 3의 감광성 코폴리머의 제조방법에 대하여 설명하면 다음과 같다

<71> [반응식 4]

<72>



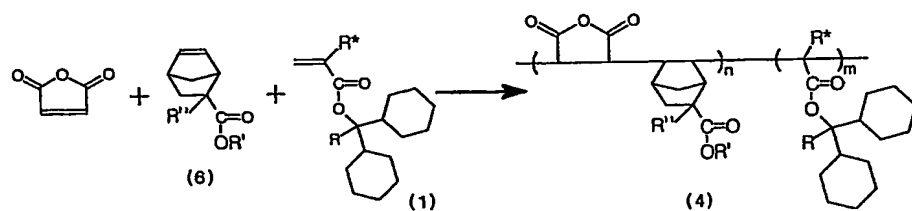
<73> 상기 식에서, R, R*, 및 n은 상기에서 정의한 바와 같다.

<74> 상기 반응식 4에서 보는 것처럼, 상기 화학식 3의 감광성 코폴리머는 화학식 2의 노보넨 화합물을 말레산 무수물과 중합시켜 얻을 수 있다. 상기 중합반응에는 개시제를 포함할 수 있으며, 예를 들면 아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN)를 사용할 수 있다. 이렇게 얻어진 화학식 3의 감광성 코폴리머는 중량평균분자량이 3,000 내지 100,000이고, 분산도는 1.0 내지 5.0인 것이 바람직하다.

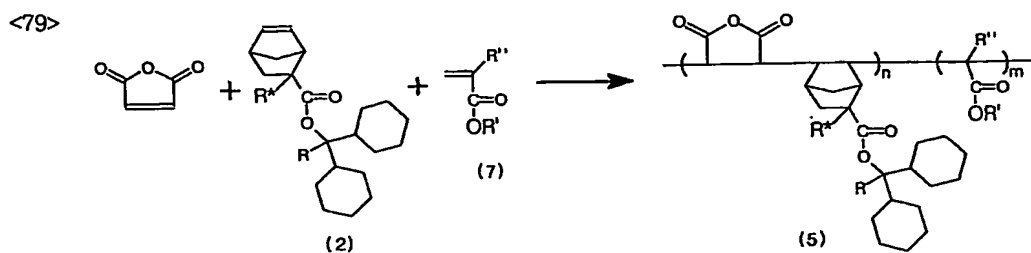
<75> 또한, 본 발명의 상기 화학식 4 또는 5로 표시되는 감광성 터폴리머의 제조방법은 각각 하기 반응식 5 또는 6을 따른다.

<76> [반응식 5]

<77>



<78> [반응식 6]



<80> 상기 식들에서, R, R*, R' 및 R''은 상기에서 정의한 바와 같다.

<81> 상기 반응식 5에서 보는 바와 같이, 본 발명의 화학식 4의 감광성 터폴리머는 말레산 무수물과 함께 상기 화학식 1의 화합물 및 화학식 6의 노보넨 화합물을 중합시켜 얻을 수 있다.

<82> 또한, 상기 반응식 6에서 보는 바와 같이, 본 발명의 화학식 5의 감광성 터폴리머는 말레산 무수물과 함께 상기 화학식 2의 화합물 및 화학식 7의 아크릴레이트 화합물을 중합시켜 얻을 수 있다.

<83> 상기 화학식 4 및 5의 감광성 터폴리머의 중합반응에는 모두 개시제를 포함할 수 있으며, 예를 들면 아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN)를 사용할 수 있다. 이렇게 얻어진 화학식 4 및 화학식 5의 감광성 터폴리머는 모두 중량평균분자량이 3,000 내지 100,000이고, 분산도는 1.0 내지 5.0인 것이 바람직하다.

<84> 또한, 본 발명은 ArF용 포지티브 포토레지스트 조성물에 있어서, 상기 화학식 3의 감광성 코폴리머, 상기 화학식 4의 감광성 터폴리머, 및 상기 화학식 5의 감광성 터폴리머로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 폴리머를 포함하는 화학적으로 증폭된 ArF용 포지티브 포토레지스트 조성물을 제공한다.

- <85> 본 발명의 포지티브 포토레지스트 조성물에 있어서, 상기 화학식 3의 감광성 코폴리머, 상기 화학식 4의 감광성 터폴리머, 및 상기 화학식 5의 감광성 터폴리머로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 폴리머의 함량은 전체 조성물에 대하여 1 내지 30 중량%로 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 5 내지 8 중량%이다.
- <86> 또한, 본 발명의 포토레지스트 조성물은 광산발생제 및 용매를 포함하며, 필요에 따라 각종 첨가제를 배합하여 제조할 수 있으며, 바람직하게는 전체 레지스트 조성물 100 중량부에 대하여 고형분 농도가 20 ~ 50 중량%가 되도록 제조한다. 이후, 이를 0.2 μm 필터로 여과하여 사용한다.
- <87> 상기 광산발생제의 함량은 전체 폴리머에 대하여 0.5 내지 10 중량%로 사용하는 것이 바람직하며, 상기 광산발생제로는 오니움 염, 유기 술폰산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택하여 사용할 수 있다.
- <88> 본 발명에서 사용되는 용매로는 에틸렌글리콜모노메틸에틸, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌 글리콜모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 톨루엔, 크실렌, 메틸에틸케톤, 시클로헥산온, 2-히드록시프로피온에틸, 2-히드록시 2-메틸프로피온산에틸, 에톡시초산에틸, 히드록시초산에틸, 2-히드록시 3-메틸부탄산메틸, 3-메톡시 2- 메칠프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메톡시 2-메틸프로피온산에틸, 초산에틸, 초산부틸 등을 들 수 있다.
- <89> 또한, 본 발명의 레지스트 조성물은 유기염기를 더욱 포함할 수 있으며, 상기 유기염기의 함량은 0.01 내지 2.00 중량%로 포함할 수 있다. 상기 유기염기로는 트리에틸아민, 트리이소부틸아민, 트리이소옥틸아민, 디에탄올아민, 및 트리에탄올아민으로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택하여 사용할 수 있다.

<90> 또한, 본 발명은 상기 레지스트 조성물을 실리콘 웨이퍼나 알루미늄 기판에 스핀 코터를 이용하여 도포하여 레지스트막을 형성하고 노광, 현상 및 베이킹 공정을 실시하여 우수한 패턴을 갖는 반도체 소자를 제공할 수 있다. 상기 현상액으로는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 테트라메틸암모늄히드록사이드(TMAH) 등의 알칼리성 화합물을 0.1 ~ 10%의 농도로 용해시킨 알칼리 수용액을 사용할 수 있다. 또한, 상기 현상액에는 메탄올, 에탄올 등과 같은 수용성 유기용매 및 계면활성제를 적정량 첨가할 수 있다. 그리고, 현상액으로 현상한 뒤에는 초순수로 세정한다.

<91> 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의거하여 상세히 기재하는바, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

<92> [실시예]

<93> 실시예 1-1: 1-메틸-1-디사이클로헥실 (메타)아크릴레이트(R= 메틸)(화합물 1)의 합성

<94> a) 1-메틸-1-디사이클로헥실 알코올의 제조

<95> 메틸 마그네슘 브로마이드의 디에틸 에테르 용액(3.0M) 210 ml(0.64 mol)를 무수 THF 200 ml로 희석하였다. 이후, 용액을 1 리터 플라스크에 투입하고 온도를 0 °C로 유지하였다. 상기 용액으로 디사이클로헥실 케톤(62.2 g, 0.32 mol)을 적하 깔대기(dropping funnel)을 통해 천천히 적하한 후 실온에서 약 2시간 동안 반응시켰다. 반응이 완결된 후, 로터리 이배퍼레이터를 사용하여 과량의 THF를 제거하고 묽은 황산으로 중화한 후 디에틸 에테르를 사용하여 추출하고 무수 마그네슘 설페이트로 건조하였다.

얻어진 생성물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 목적 화합물인 1-메틸-1-디사이클로메틸 알코올(수율 90%)을 얻었다.

<96> b) 1-메틸-1-디사이클로헥실 아크릴레이트의 합성

<97> 상기 a)에서 제조된 1-메틸-1-디사이클로메틸 알코올(56.8 g, 0.27 mol)과 트리에틸아민(44.48 mL, 0.32 mol)을 THF 250 ml에 용해한 후 적하 깔대기를 이용하여 아크릴로일 클로라이드(26 mL, 0.32 mol)를 천천히 첨가하였다. 이후, 2시간 동안 실온에서 반응시켰다. 반응이 완결된 다음, 로터리 이배퍼레이터를 사용하여 과량의 THF를 제거하고 생성물을 물에 부었다. 그런 다음, 결과 생성물을 묽은 염산으로 중화하고 디에틸 에테르로 추출한 후 무수 마그네슘 설페이트로 건조하였다. 얻어진 생성물을 컬럼 크로마토그래피(n-헥산: 에틸아세테이트= 4:1)로 정제하여 목적 화합물인 1-메틸-1-디사이클로헥실 아크릴레이트(수율 70%)을 얻었다.

<98> c) 1-메틸-1-디사이클로헥실 메타크릴레이트의 합성

<99> 아크릴로일 클로라이드 대신 메타아크릴로일 클로라이드를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 b)와 동일한 방법으로 실시하여 1-메틸-1-디사이클로헥실 메타크릴레이트를 제조하였다.

<100> 실시예 1-2: 2-메틸-2-디사이클로헥실-5-노보넨-2-카복실레이트(R= 메틸)(화합물 2)의 합성

<101> 상기 실시예 1-1의 b)에서 제조된 1-메틸-1-디사이클로헥실 아크릴레이트(42.3 g, 0.16 mol)을 THF 250 ml에 용해하고 0 °C에서 사이클로펜타디엔(31.68 g, 0.48 mol)을 천천히 첨가한 후 반응온도를 실온으로 올렸다. 이후, 실온에서 24시간 동안 교반하면

서 반응시켰다. 반응이 완결된 다음, 로터리 이배퍼레이터를 사용하여 과량의 THF를 제거하고 진공증류하여 점성의 무색 액체 상태로 목적화합물인 2-메틸-2-디사이클로헥실-5-노보넨-2-카복실레이트(수율 70%)를 얻었다.

<102> 실시예 1-3: 1-에틸-1-디사이클로헥실 (메타)아크릴레이트(R= 에틸)(화합물 1)의 합성

<103> 메틸 마그네슘 클로라이드의 3.0M 디에틸 에테르 용액 대신 에틸 마그네슘 클로라이드의 1.0M 디에틸 에테르 용액을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1-1의 a)와 동일한 방법으로 실시하여 각각 1-에틸-1-디사이클로헥실 아크릴레이트와 1-에틸-1-디사이클로헥실 메타크릴레이트를 제조하였다.

<104> 실시예 1-4: 2-에틸-2-디사이클로헥실-5-노보넨-2-카복실레이트(R= 에틸)(화합물 2)의 합성

<105> 상기 실시예 1-1의 b)에서 제조된 1-메틸-1-디사이클로헥실 아크릴레이트 대신 실시예 1-3에서 제조된 1-에틸-1-디사이클로헥실 아크릴레이트를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1-2와 동일한 방법으로 실시하여 제조하였다.

<106> 실시예 2-1: 2-메틸-2-디사이클로헥실-5-노보넨-2-카복실레이트를 이용한 코폴리머(화합물 3)의 합성

<107> 상기 실시예 1-2에서 제조된 2-메틸-2-디사이클로헥실-5-노보넨-2-카복실레이트 33.7 g(0.102 mol), 말레산 무수물 10.0 g(0.102 mol) 및 아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN) 0.7 g을 무수 THF 25 g에 용해시키고, 동결방법으로 앰플(ampoule)을 사용하여 가스를 제거하였다. 이후, 반응물을 68 °C에서 24시간 동안

중합시켰다. 중합이 완결된 후, 과량의 디에틸 에테르에 반응물을 천천히 떨어뜨려 침전시키고 다시 THF에 용해한 후 디에틸 에테르에서 재침전시켜 코폴리머(수율 40%)를 얻었다.

<108> 얻어진 코폴리머의 중량평균분자량과 다중분산도는 각각 8,000 및 1.80이었다.

<109> 실시에 2-2: 2-에틸-2-디사이클로헥실-5-노보넨-2-카복실레이트를 이용한

코폴리머(화합물 3)의 합성

<110> 실시에 1-4에서 제조된 2-에틸-2-디사이클로헥실-5-노보넨-2-카복실레이트를 사용하여 중합을 실시한 것을 제외하고는, 상기 실시에 2-1과 동일한 방법으로 실시하여 코폴리머를 제조하였다.

<111> 얻어진 코폴리머의 중량평균분자량과 다중분산도는 각각 7,000 및 1.85였다.

<112> 실시에 3-1: 터폴리머(R= 메틸)(화합물 4)의 합성

<113> 각각 1-메틸-1-디사이클로헥실 아크릴레이트 및 1-메틸-1-디사이클로헥실 메타크릴레이트를 사용한 것을 제외하고는, 하기와 같은 방법으로 1-메틸-1-디사이클로헥실 아크릴레이트 또는 1-메틸-1-디사이클로헥실 메타크릴레이트로 구성된 터폴리머를 제조하였다.

<114> a) 터폴리머(R= 메틸, R₃= 수소)의 합성

<115> 실시에 1-1에서 제조된 1-메틸-1-디사이클로헥실 아크릴레이트 53.9 g(0.204 mol), 5-노보넨-2-카복실산 14.1 g(0.102 mol), 말레산 무수물 10.0 g(0.102 mol) 및 아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN) 0.7 g을 무수 THF 50 g에 용해시키고, 동결방법으로 앰플(ampoule)을 사용하여 가스를 제거하였다. 이후, 반응물을 68 °C에서 24시간 동안

중합시켰다. 중합이 완결된 후, 과량의 디에틸 에테르에 반응물을 천천히 떨어뜨려 침전시키고 다시 THF에 용해한 후 디에틸 에테르에서 재침전시켜 터폴리머(수율 40%)를 얻었다.

<116> 얻어진 터폴리머의 중량평균분자량과 다중분산도는 각각 7,000 및 1.8이었다.

<117> b) 터폴리머(R= 메틸, R₃ = 하이드록시에틸)의 합성

<118> 5-노보넨-2-카복실산 대신 2-하이드록시에틸-5-노보넨-2-카복실레이트를 사용하여 중합을 실시한 것을 제외하고는, 상기 실시예 3-1의 a)와 동일한 방법으로 실시하여 터폴리머를 제조하였다.

<119> 얻어진 터폴리머의 중량평균분자량과 다중분산도는 각각 8000 및 1.8였다.

<120> c) 터폴리머(R= 메틸, R₃ = 메틸)의 합성

<121> 5-노보넨-2-카복실산 대신 메틸-5-노보넨-2-카복실레이트를 사용하여 중합을 실시한 것을 제외하고는, 상기 실시예 3-1의 a)와 동일한 방법으로 실시하여 터폴리머를 제조하였다.

<122> 얻어진 터폴리머의 중량평균분자량과 다중분산도는 각각 8000 및 1.8였다.

<123> 실시예 3-2: 터폴리머(R= 에틸)(화합물 4)의 합성

<124> 각각 1-에틸-1-디사이클로헥실 아크릴레이트 및 1-에틸-1-디사이클로헥실 메타크릴레이트를 사용한 것을 제외하고는, 하기와 같은 방법으로 1-에틸-1-디사이클로헥실 아크릴레이트 또는 1-에틸-1-디사이클로헥실 메타크릴레이트로 구성된 터폴리머를 제조하였다.

<125> a) 터폴리머(R= 에틸, R₃= 수소)의 합성

- <126> 1-메틸-1-디사이클로헥실 메타크릴레이트 대신 실시예 1-3에서 제조된 1-에틸-1-디사이클로헥실 메타크릴레이트를 사용하여 중합을 실시한 것을 제외하고는, 상기 실시예 3-1의 a)와 동일한 방법으로 실시하여 터폴리머를 제조하였다.
- <127> 얻어진 터폴리머의 중량평균분자량과 다중분산도는 각각 6,500 및 1.8이었다.
- <128> b) 터폴리머(R= 에틸, R₃ = 하이드록시에틸)의 합성
- <129> 5-노보넨-2-카복실산 대신 2-하이드록시에틸-5-노보넨-2-카복실레이트를 사용하여 중합을 실시한 것을 제외하고는, 상기 실시예 3-2의 a)와 동일한 방법으로 실시하여 터폴리머를 제조하였다.
- <130> 얻어진 터폴리머의 중량평균분자량과 다중분산도는 각각 8000 및 1.8였다.
- <131> c) 터폴리머(R= 에틸, R₃ = 메틸)의 합성
- <132> 5-노보넨-2-카복실산 대신 메틸-5-노보넨-2-카복실레이트를 사용하여 중합을 실시한 것을 제외하고는, 상기 실시예 3-2의 a)와 동일한 방법으로 실시하여 터폴리머를 제조하였다.
- <133> 얻어진 터폴리머의 중량평균분자량과 다중분산도는 각각 8500 및 1.8였다.
- <134> 실시예 4-1: 터폴리머(화합물 5)의 합성
- <135> a) 터폴리머(R= 메틸, R₃ = 수소)의 합성
- <136> 실시예 1-2에서 제조된 2-메틸-2-디사이클로헥실-5-노보넨-2-카복실레이트 33.7 g(0.102 mol), 메타크릴산 0.44 g(0.005 mol), 말레산 무수물 10.0 g(0.102 mol) 및 아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN) 0.7 g을 무수 THF 25 g에 용해시키고, 동결방법으로 앰플(ampoule)을 사용하여 가스를 제거하였다. 이후, 반응물을 68 °C에서 24시간 동안 중

합시켰다. 중합이 완결된 후, 과량의 디에틸 에테르에 반응물을 천천히 떨어뜨려 침전시키고 다시 THF에 용해한 후 디에틸 에테르에서 재침전시켜 터폴리머(수율 40%)를 얻었다.

<137> 얻어진 터폴리머의 중량평균분자량과 다중분산도는 각각 8,500 및 1.8이었다.

<138> b) 터폴리머(R= 메틸, R₃ = 하이드록시에틸)의 합성

<139> 메타크릴산 대신 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트를 사용하여 중합을 실시한 것을 제외하고는, 상기 실시예 4-1의 a)와 동일한 방법으로 실시하여 터폴리머를 제조하였다

<140> 얻어진 터폴리머의 중량평균분자량과 다중분산도는 각각 8000 및 1.8였다.

<141> c) 터폴리머(R= 메틸, R₃ = 메틸)의 합성

<142> 메타크릴산 대신 메틸 메타크릴레이트를 사용하여 중합을 실시한 것을 제외하고는, 상기 실시예 4-1의 a)와 동일한 방법으로 실시하여 터폴리머를 제조하였다.

<143> 얻어진 터폴리머의 중량평균분자량과 다중분산도는 각각 8000 및 1.8였다.

<144> 실시예 4-2: 터폴리머(화합물 5)의 합성

<145> a) 터폴리머(R= 에틸, R₃ = 수소)의 합성

<146> 2-메틸-2-디사이클로헥실-5-노보넨-2-카복실레이트 대신 실시예 1-4에서 제조된 2-에틸-2-디사이클로헥실-5-노보넨-2-카복실레이트를 사용하여 중합을 실시한 것을 제외하고는, 상기 실시예 4-1의 a)와 동일한 방법으로 실시하여 터폴리머를 제조하였다.

<147> 얻어진 터폴리머의 중량평균분자량과 다중분산도는 각각 8,500 및 1.8이었다.

<148> b) 터폴리머(R= 에틸, R₃ = 하이드록시에틸)의 합성

- <149> 메타크릴산 대신 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트를 사용하여 중합을 실시한 것을 제외하고는, 상기 실시예 4-2의 a)와 동일한 방법으로 실시하여 터폴리머를 제조하였다.
- <150> 얻어진 터폴리머의 중량평균분자량과 다중분산도는 각각 8500 및 1.8였다.
- <151> c) 터폴리머(R= 에틸, R₃ = 메틸)의 합성
- <152> 메타크릴산 대신 메틸 메타크릴레이트를 사용하여 중합을 실시한 것을 제외하고는, 상기 실시예 4-2의 a)와 동일한 방법으로 실시하여 터폴리머를 제조하였다.
- <153> 얻어진 터폴리머의 중량평균분자량과 다중분산도는 각각 8500 및 1.8였다.
- <154> 실시예 5: 레지스트 조성물의 제조
- <155> 실시예 2-1에서 제조된 코폴리머 2.0 g 및 트리페닐 설포늄 트리플레이트(TPS-105) 0.02 g을 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 17 g에 완전히 용해시켰다. 이후, 상기 용액을 0.2 μm 의 디스크 필터로 여과하여 레지스트 조성물을 얻었다. 그런 다음, 두께가 약 0.30 μm 이 되도록 헥사메틸디실라잔(HMDS)으로 처리된 실리콘 웨이퍼 상에 레지스트 용액을 코팅하였다.
- <156> 상기 레지스트 조성물이 코팅된 웨이퍼를 110 °C에서 90초 동안 프리베이킹하고 개구수 0.60인 ArF 엑시머 레이저를 사용하여 노광시켰다. 그런 다음, 130 °C에서 90초 동안 포스트 노광 베이킹(PEB)을 실시하였다.
- <157> 이후, 2.38 중량%의 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 용액을 사용하여 30초 동안 현상하였다. 그 결과, 노광량이 약 20 mJ/cm²일 때, 직사각형 모양의 0.13 μm 의

동일 라인(equal line) 및 스페이스 패턴을 얻었다. 본 발명의 코폴리머는 폴리실리콘에 대한 식각율을 20% 감소시켜 통상적인 COMA에 대하여 우수한 내식각성을 나타내었다.

<158> 실시예 6: 레지스트 조성물의 제조

<159> 실시예 3-1에서 제조된 터폴리머 2.0 g 및 트리페닐 설포늄 트리플레이트(TPS-105) 0.02g를 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 17 g에 완전히 용해시켰다. 이후, 실시예 5와 동일한 방법으로 용액으로부터 레지스트 패턴을 형성하였다. 레지스트 패턴은 직사각형 모양의 0.12 μm 의 동일 라인 및 스페이스 패턴을 나타내었다.

<160> 실시예 7: 레지스트 조성물의 제조

<161> 실시예 4-1에서 제조된 터폴리머 2.0 g 및 트리페닐 설포늄 트리플레이트(TPS-105) 0.02g를 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 17 g에 완전히 용해시켰다. 이후, 실시예 5와 동일한 방법으로 용액으로부터 레지스트 패턴을 형성하였다. 레지스트 패턴은 직사각형 모양의 0.12 μm 의 동일 라인 및 스페이스 패턴을 나타내었다.

<162> 상기 실시예 5 내지 7 및 종래 사용되는 COMA형 레지스트에 대한 감도, 해상도 및 패턴모양의 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 또한, 실시예 7 및 종래 COMA형 레지스트 패턴을 도 1 및 2에 각각 나타내었다. 또한, 본 발명의 실시예 5 내지 7 및 종래 사용되는 COMA형 레지스트의 산화물(Oxide)에 대한 내식각성 및 폴리(poly)에 대한 내식각성 결과를 도 3 및 4에 나타내었다.

<163> 【표 1】

	감도(mJ/cm ²)	해상도(μm)	패턴모양
실시예 5	20	0.13	직사각형(Rectangular)
실시예 6	22	0.12	직사각형(Rectangular)
실시예 7	19	0.12	직사각형(Rectangular)
종래 COMA	25	0.14	테이퍼드(tapered)

<164> 상기 표 1 및 도 1 내지 4에서 보면, 본 발명에 따른 레지스트가 종래 COMA보다 패턴 모양이 직사각형으로 우수하고, (Oxide)에 대한 내식각성 및 폴리(poly)에 대한 내식각성도 우수함을 알 수 있다.

【발명의 효과】

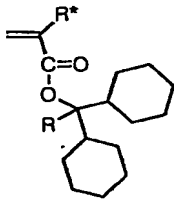
<165> 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명은 디사이클로헥실이 결합된 펜던트 기를 가지는 신규한 (메타)아크릴릭 화합물 또는 노보넨 카르복실레이트 화합물을 이용하여 코폴리머 및 터폴리머를 제공할 수 있으며, 이를 이용함으로써 고해상도 및 우수한 내식각성을 나타내어 우수한 레지스트 패턴을 얻을 수 있는 화학적으로 증폭된 ArF용 포지티브 포토레지스트 조성물을 제공할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1로 표시되는 1-알킬-1-디사이클로헥실 (메타)아크릴레이트:

[화학식 1]



상기 식에서, R은 메틸 또는 에틸기이고, R*은 수소 또는 메틸기이다.

【청구항 2】

a) 디사이클로헥실 케톤과 알킬 그리냐드 시약 또는 알킬 리튬 시약을 반응시켜 1-알킬-1-디사이클로헥실 알코올을 제조하는 단계; 및

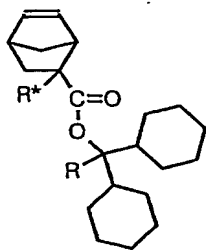
b) 상기에서 제조된 1-알킬-1-디사이클로헥실 알코올과 (메타)아크릴로일 클로라이드를 반응시키는 단계

를 포함하는 제1항 기재의 화학식 1의 1-알킬-1-디사이클로헥실 (메타)아크릴레이트의 제조방법.

【청구항 3】

하기 화학식 2로 표시되는 2-알킬-2-디사이클로헥실-5-노보넨-2-카복실레이트:

[화학식 2]



상기 식에서, R은 메틸 또는 에틸기이고, R*은 수소 또는 메틸기이다.

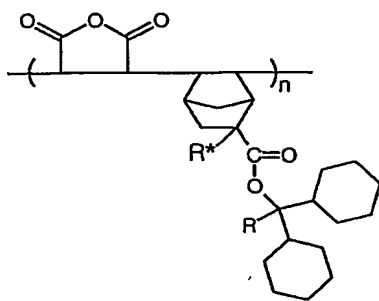
【청구항 4】

제1항 기재의 화학식 1의 1-알킬-1-디사이클로헥실 (메타)아크릴레이트 및 사이클로펜타디엔을 디엘스 알더 반응시켜 제조하는 제3항 기재의 화학식 2의 2-알킬-2-디사이클로헥실-5-노보넨-2-카복실레이트의 제조방법.

【청구항 5】

하기 화학식 3으로 표시되는 감광성 코폴리머:

[화학식 3]



상기 식에서, R은 메틸 또는 에틸이고, R*은 수소 또는 메틸이고, n은 20 내지 25의 정수이다.

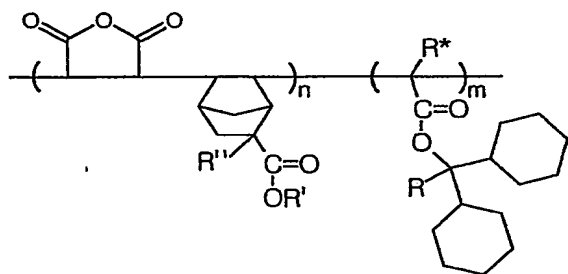
【청구항 6】

제3항 기재의 화학식 2의 화합물을 말레산 무수물과 중합시키는 단계를 포함하는 제5항 기재의 화학식 3의 감광성 코폴리머의 제조방법.

【청구항 7】

하기 화학식 4로 표시되는 감광성 터폴리머:

[화학식 4]

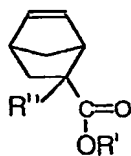


상기 식에서, R은 메틸 또는 에틸기이고; R*은 수소 또는 메틸기이고; R'은 수소, 알킬기 또는 하이드록시알킬기이고; R''는 수소 또는 메틸기이고; m 및 n은 각각 $m+n=1$, $0.1 < m < 0.9$, 및 $0.1 < n < 0.9$ 를 만족한다.

【청구항 8】

제1항 기재의 화학식 1의 화합물을 말레산 무수물 및 하기 화학식 6의 노보넨 화합물과 중합시키는 단계를 포함하는 제7항 기재의 화학식 4의 감광성 터폴리머의 제조방법:

[화학식 6]

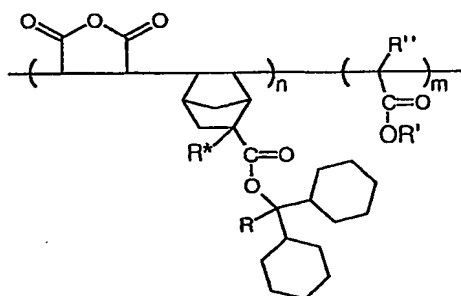


상기 식에서, R'은 수소, 알킬기 또는 하이드록시알킬기이고, R''는 수소 또는 메틸기이다.

【청구항 9】

하기 화학식 5로 표시되는 감광성 터폴리머:

[화학식 5]

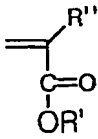


상기 식에서, R은 메틸 또는 에틸기이고; R*은 수소 또는 메틸기이고; R'은 수소, 알킬기 또는 하이드록시알킬기이고; R''는 수소 또는 메틸기이고; m 및 n은 각각 $m+n=1$, $0.1 < m < 0.9$, 및 $0.1 < n < 0.9$ 를 만족한다.

【청구항 10】

제3항 기재의 화학식 2의 화합물을 말레산 무수물 및 하기 화학식 7의 아크릴레이트 화합물과 중합시키는 단계를 포함하는 제9항 기재의 화학식 5의 감광성 터폴리머의 제조방법:

[화학식 7]



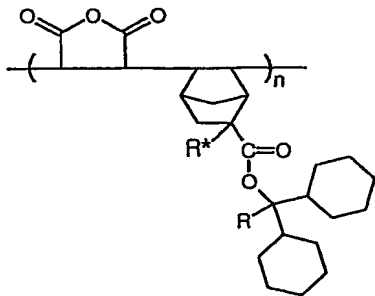
상기 식에서, R'은 수소, 알킬기 또는 하이드록시알킬기이고, R''는 수소 또는 메틸기이다.

【청구항 11】

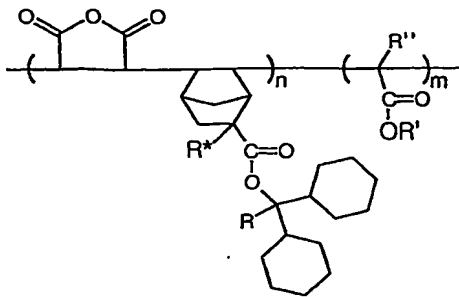
ArF용 포지티브 포토레지스트 조성물에 있어서,

하기 화학식 3으로 표시되는 감광성 코폴리머, 하기 화학식 4로 표시되는 감광성 터폴리머, 및 하기 화학식 5로 표시되는 감광성 터폴리머로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 폴리머를 포함하는 화학적으로 증폭된 ArF용 포지티브 포토레지스트 조성물:

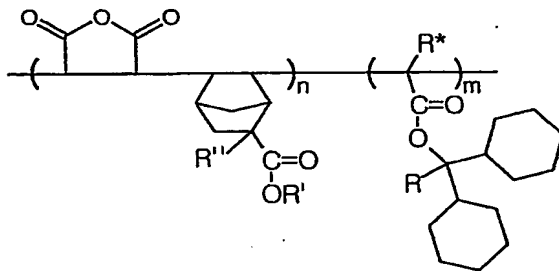
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



상기 식들에서, R은 메틸 또는 에틸기이고; R*은 수소 또는 메틸기이고; R'은 수소, 알킬기 또는 하이드록시알킬기이고; R''은 수소 또는 메틸기이고; m 및 n은 각각 $m+n=1$, $0.1 < m < 0.9$, 및 $0.1 < n < 0.9$ 를 만족한다.

【청구항 12】

제 11 항에 있어서, 상기 폴리머의 함량은 전체 조성물에 대하여 1 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

【청구항 13】

제 11 항에 있어서, 상기 포토레지스트 조성물은 전체 폴리머에 대하여 광산발생제 0.5 내지 10 중량%를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

【청구항 14】

제 13 항에 있어서, 상기 광산발생제는 오니움 염, 유기 술폰산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

【청구항 15】

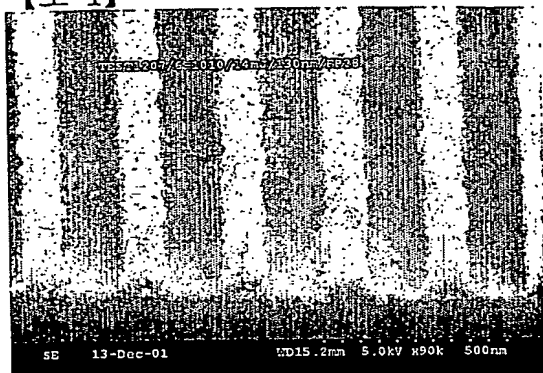
제 11 항에 있어서, 상기 포토레지스트 조성물은 전체 폴리머에 대하여 트리에틸아민, 트리아소부틸아민, 트리아소옥틸아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기염기 0.01 내지 2.00 중량%를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브 포토레지스트 조성물.

【청구항 16】

제11항 기재의 ArF용 포지티브 포토레지스트 조성물을 포함하여 제조된 반도체 소자.

【도면】

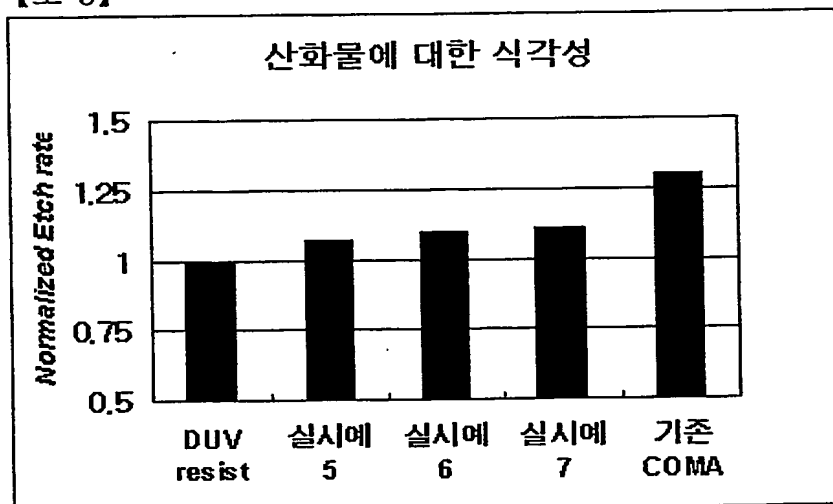
【도 1】



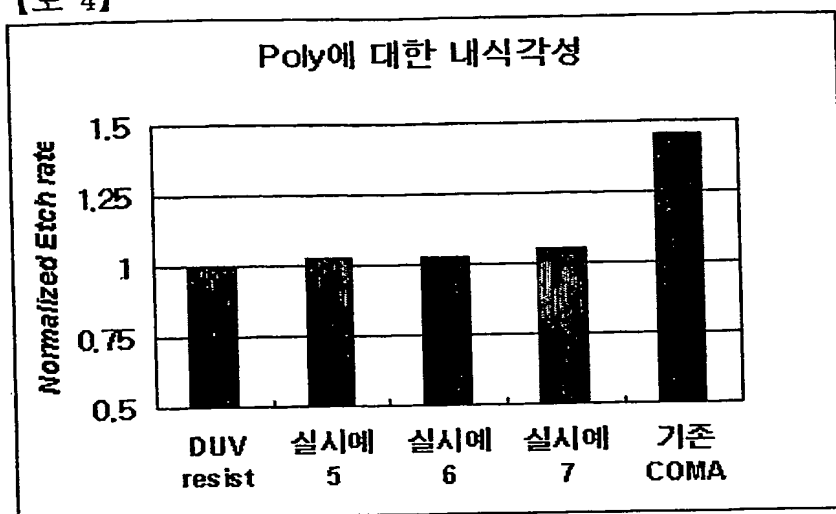
【도 2】



【도 3】



【도 4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.